

## ANTIREFLECTION FILE AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP2245702

Publication date: 1990-10-01

Inventor(s): OKADA RYOJI; others: 03

Applicant(s):: HITACHI LTD

Requested Patent: JP2245702

Application Number: JP19890066193 19890320

Priority Number(s):

IPC Classification: G02B1/10

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain an antireflection film of a large area at a low cost by laminating coating layers different from each other an mixing ratio between the constituents to form a film whose refractive index changes continuously.

**CONSTITUTION:** A glass substrate, MgF<sub>2</sub> as a substance having the lowest refractive index and a substance having a refractive index between the refractive index of the glass substrate and that of MgF<sub>2</sub>, e.g., SiO<sub>2</sub> are prep'd. Superfine SiO<sub>2</sub> particles 2 are mixed with superfine MgF<sub>2</sub> particles 1 and the glass substrate 3 is coated with the mixture while changing the mixing ratio in the direction of the thickness of the resulting film. The amt. of the SiO<sub>2</sub> particles 2 is gradually reduced from the surface of the substrate toward the surface of the film and the amt. of the MgF<sub>2</sub> particles 1 is gradually increased. The change of refractive index at the interface between the film and the glass substrate is made gradual, a significant antireflection effect is produced and an antireflection film of a large area is formed at a low cost.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑯ 公開特許公報 (A)

平2-245702

⑯ Int. Cl.

G 02 B 1/10

識別記号

庁内整理番号

A 8106-2H

⑯ 公開 平成2年(1990)10月1日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

## ⑯ 発明の名称 反射防止膜及びその製作方法

⑯ 特 願 平1-66193

⑯ 出 願 平1(1989)3月20日

⑯ 発明者 岡田 充二 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

⑯ 発明者 遠藤 喜重 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

⑯ 発明者 河村 幸男 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所茂原工場内

⑯ 発明者 河村 啓溢 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所茂原工場内

⑯ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑯ 代理人 弁理士 小川 勝男 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

反射防止膜及びその製作方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 超微粒子を主体とする反射防止膜において、2種類以上の超微粒子が混在し、膜厚方向にその混合比が変化することを特徴とする反射防止膜。

2. 超微粒子を主体とする反射防止膜において、2種類以上の超微粒子が混在し、その混合比が異なる複層が2層以上形成されていることを特徴とする反射防止膜。

3. 超微粒子を主体とする反射防止膜の形成方法において、2種類以上の超微粒子を混合し、その混合比が異なる複層を積層して膜厚方向に超微粒子の混合比を変化させることを特徴とする反射防止膜の製作方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は超微粒子膜利用装置に係り、特に階層

繊管の反射防止膜として有効な薄膜に関する。

## 〔従来の技術〕

ガラス表面の反射率を低減する膜(反射防止膜)に関する研究は古く、カメラ・メガネなどのレンズに利用されてきた。現在は、VDTの反射光を低減するための反射防止フィルタなどに用いられている。反射防止膜にはさまざまなものがあるが、現在利用されているものは主に、多層膜と不均質膜である。

多層膜とはガラス表面に低屈折率物質、高屈折率物質を交互に積層した構成であり、その反射防止効果は各層間での光学的干渉作用の総合効果である。多層膜に関してはフィヂシクス・オブ・スイン・フィルムの2号(1964年)第243項(Physics of Thin Films 2, (1964) P. 243~P. 284)から第284項に論じられている。

また、膜の厚み方向に屈折率分布を持つ膜を不均質膜というが、この膜の平均屈折率が基板ガラスよりも低い場合、反射防止膜となる。不均質膜

ではガラス表面を多孔質化したものが一般的である。ガラス表面に島状の金属蒸着膜を形成後、スパッタエッチングにより微細な凹凸を形成して不均質膜を作り、反射率を低減する方法がアツプライド・ファイヂシクス・レター 36号(1980年)の第727項から第730項 (Appl.Phys.Lett., 36 (1980) P. 727~P. 730)において論じられている。また、ソーダライムガラスを  $SiO_2$  過飽和の  $H_2SiF_6$  溶液に浸せきし、表面を多孔質化して反射率を低減させる方法がソーラー・エネルギー, 6号(1980年)の第28項から第34項 (Solar Energy 6 (1980) P. 28~P. 34)において論じられている。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来技術、多層膜は形成方法がスパッタリング、真空蒸着法に限られ、かつ膜厚の高精度制御が必要であるため、コストが高くかつ大面積化が難しいという問題があつた。スパッタエッチングによって不均質膜を形成する方法も、コストが高くかつ大面積化が難しいという問題があつた。

そこで、ガラス基板と  $MgF_2$  との中間の屈折率を持つ物質、例えば  $SiO_2$  (屈折率 1.46) の超微粒子と  $MgF_2$  超微粒子を混合してガラス基板に塗布し、その混合比を膜厚方向で変える、すなわちガラス基板面から塗布膜表面に向つて徐々に  $SiO_2$  超微粒子の混合比を減らし、 $MgF_2$  超微粒子の混合比を増すことで、塗布面とガラス基板との界面における屈折率変化がよりゆるやかとなり、有効な反射防止効果が図れる。また、本方法によつて、大面積の反射防止膜を低成本で形成することができる。

#### 〔作用〕

ガラス基板に近い屈折率を持つ物質(例えば  $SiO_2$ )と空気に近い屈折率を持つ物質(例えば  $MgF_2$ )とを混合する際に超微粒子を用いることで、両物質が光の波長より小さなレベルで均一に混合することができる。そのため、その屈折率は  $SiO_2$  と  $MgF_2$  との体積分率に対応した平均的屈折率となる。すなわち、 $SiO_2$  超微粒子と  $MgF_2$  超微粒子とを混合した超微粒子膜に

$H_2SiF_6$  溶液に浸せきし、表面を多孔質化して不均質膜を形成する方法は、微細な凹凸が形成し難く、十分な反射防止機能が生じない。また十分に微細な凹凸でないために、反射率とともに透過率も低減するという問題があつた。

本発明の目的は低成本でかつ、大面積化が容易な反射防止膜を形成することにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

光の反射は屈折率が急激する界面で生じるため、逆に界面において屈折率が徐々に変化すれば反射は生じなくなる。通常、ソーダガラス(屈折率約 1.53)の反射防止には、最も低反射率の物質フッ化マグネシウム ( $MgF_2$ ) (屈折率 1.38)をスパッタ等によって蒸着させているが、ガラス基板と  $MgF_2$  膜の界面、 $MgF_2$  膜と空気(屈折率約 1.0)との界面で屈折率が急変するため反射防止効果は十分ではない。従つて、ガラス基板に近い屈折率から徐々に空気につい屈折率へ変化する膜が形成できれば、有効な反射防止効果が得られる。

おいて、膜厚方向  $x$  の位置における平均的屈折率  $n(x)$  は、同位置における  $SiO_2$  超微粒子の体積分率を  $V(s)$  とすると、 $n(x) = 1.46 \times V(s) + 1.38 \times (1 - V(s))$  と示せる。従つて膜厚方向に混合比を変えれば屈折率も対応して変化し、ガラス基板と塗布膜との界面の屈折率変化がゆるやかとなる。

また、混合比の異なる塗布膜を積み重ねることで、膜全体として平均的屈折率が徐々に変化する膜を形成することができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を第1図~第3図により説明する。

第1図は、ガラス基板上に本発明の超微粒子膜を形成した時の断面図であり、第2図は前記超微粒子膜の膜厚方向に対する平均屈折率の変化を示す図である。

まず、エチルシリケート [ $Si(OCH_3)_4$ ] をエタノールに溶解し、さらに水、硝酸、イソプロピルアルコール、アセチルアセトンを加えた溶剤

に、 $\text{SiO}_2$  超微粒子を加えて超音波振動により十分に分散させた。 $\text{SiO}_2$  超微粒子の量は、上記溶剤1ℓに対して、25gとした。 $\text{SiO}_2$  超微粒子分散後、さらにシトラコン酸を加え、十分に溶解させた。シトラコン酸の量は上記溶剤1ℓに対して10gとした。その後、さらに超音波振動を加えて、 $\text{SiO}_2$  超微粒子の十分な分散、各成分の十分な混合を図った。以上の混合を終えた溶剤を溶剤Aとする。

上記溶剤Aに、あらかじめ $\text{MgF}_2$  超微粒子、エチルシリケートをエタノールに分散しておいた溶剤Bを加え、超音波振動によつて均一に混合した。溶剤B中の $\text{MgF}_2$  超微粒子量は溶剤1ℓに対し、約25gである。溶剤Aと溶剤Bとの混合比を変えて、 $\text{SiO}_2$  超微粒子と $\text{MgF}_2$  超微粒子の混合比を変える。

まず、 $\text{SiO}_2$  超微粒子と $\text{MgF}_2$  超微粒子の体積分率が7:3になるように溶剤Aと溶剤Bとを混合した溶剤をガラス板面上に滴下し、さらにスピナーで均一に塗布した後、空気中で40℃

に約10分間保つて上記塗布膜を乾燥させた。乾燥後、さらに $\text{SiO}_2$  超微粒子と $\text{MgF}_2$  超微粒子の体積分率が1:1になるように混合した溶剤を滴下し、スピナーで均一に塗布した。その後、160℃で45分間空気中で焼成し、エチルシリケートを熱分解して $\text{SiO}_2$  化した。 $\text{MgF}_2$  超微粒子、 $\text{SiO}_2$  超微粒子は熱分解で生じた $\text{SiO}_2$  によつてガラス基板上に強固に固着される。

このようにして形成した超微粒子膜の断面を電子顕微鏡で観察したところ、第1図に示すように $\text{SiO}_2$  超微粒子と $\text{MgF}_2$  超微粒子が7:3となる層（第1層）が約0.1μm、1:1となる層（第2層）が約0.1μmで計約0.2μm膜厚の、 $\text{SiO}_2$  超微粒子、 $\text{MgF}_2$  超微粒子が均一に混合して、密に堆積した膜が観察された。

上記の超微粒子膜の、膜厚方向に対する平均屈折率の変化を $\text{SiO}_2$  超微粒子と $\text{MgF}_2$  超微粒子の体積分率から算出した結果を第2図に示す。aは空気の屈折率で約1.0、bは第1層の屈折率で約1.42、cは第2層の屈折率で約1.44、

dはソーダガラスの屈折率で約1.53である。膜全体としては、屈折率が徐々に変化しているため、塗布膜とガラス基板との界面における反射率を低減する効果がある。また、超微粒子によつて膜を形成しているため、塗布膜表面に微小な凹凸が生じ、塗布膜表面での反射を低減する結果となつてゐる。

上記の超微粒子膜を形成したガラス基板と未処理のガラス基板に対して、5°の入射角度で波長400~700nmの光を入射させ、その反射率を測定し結果を第3図に示す。図中1が上記超微粒子膜を形成したガラス板の反射特性であり、2が未処理のガラス板の反射特性である。

全波長域において本発明の反射防止膜は未処理のガラス板の約1/4まで反射率が低減している。また透過率は、波長400~700nm間の積分値で示すと、未処理ガラス板が92%に対して本発明の反射防止膜を形成したガラス板は約86%となる。可視光全領域で低反射であり、かつ透過率が高いため、VDT（ビジュアル・ディスプレ

イ・ターミナル）に対する反射防止膜として好適である。

なお、本実施例では混合比を変えた2例としたが、より多層として平均屈折率の変化をより小刻みとすれば反射防止効果は一層増すこととなる。

#### 【発明の効果】

本発明によれば、簡単な塗布法をくり返すことでも屈折率が連続変化した膜を形成できるため、反射防止膜を低成本で製造できる、さらに大面积の反射防止膜も容易に形成できる効果がある。

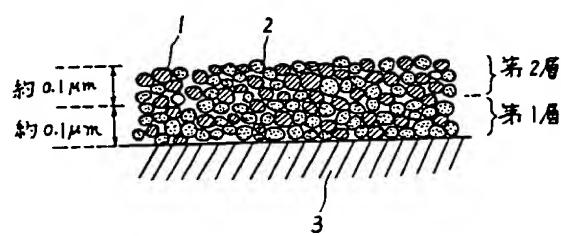
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の反射防止膜の断面図、第2図は上記反射防止膜の膜厚方向に対する屈折率の変化を示した図、第3図は本発明の一実施例の反射防止膜と未処理ガラス板との波長400~700nm間の反射率を示す特性図である。

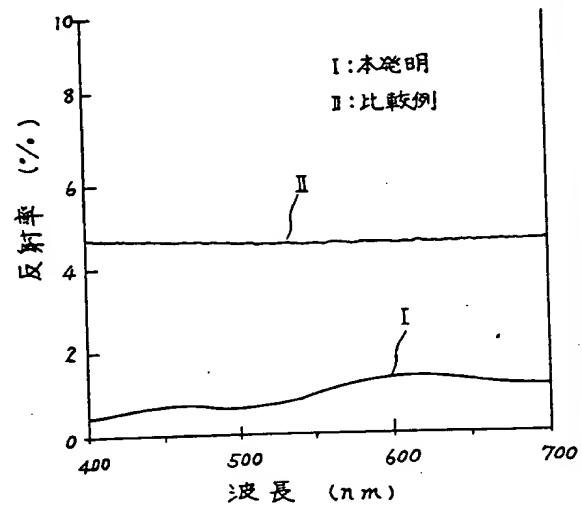
1… $\text{MgF}_2$  超微粒子、2… $\text{SiO}_2$  超微粒子、3…ガラス基板。

代理人 弁理士 小川勝男

第 1 図



第 3 図



第 2 図

